

DIALOG(R)File 347:JAPIO  
(c) 1999 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

01030380    \*\*Image available\*\*

WATER- AND OIL-REPELLANT EXCELLENT IN FILM FORMABILITY AT LOW TEMPERATURE

PUB. NO.:        57-180680 [JP 57180680 A]

PUBLISHED:      November 06, 1982 (19821106)

INVENTOR(s):    HAYASHI TAKAO

                 KAWAKAMI SHOICHI

APPLICANT(s):   ASAHI GLASS CO LTD [000004] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.:       56-065163 [JP 8165163]

FILED:           May 01, 1981 (19810501)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To provide a water- and oil-repellant for fibers and fabrics, which is excellent in the film formability at low temperatures and exhibits a bathochromic effect, the repellant consisting of a block copolymer having a backbone segment containing as constituent units dien monomers and a branch segment containing polyfluoroalkyl groups.

CONSTITUTION: 10-50wt% dien monomer (i) (e.g., 1,3-butadiene), and 90-50wt% another copolymerizable monomer (ii)(e.g., an alkyl (meth)acrylate or N-methylolacrylamide)are copolymerized to prepare a polymer. In the presence of said polymer, a polyfluoroalkyl group-containing monomer (i') (e.g., a compound having the general formula shown, wherein R' represents H or CH(sub 3); Q represents C(sub 1~10) alkylene, and R(sub 5) represents C(sub 6~18) perfluoroalkyl) and, if necessary, another copolymerizable monomer (ii') are copolymerized to obtain a block copolymer having a backbone segment consisting of constituents (i) and (ii) and branch segments consisting of constituents (i') and (ii') in a weight ratio of 95/5-70/30. When fibers or fabrics are treated with this copolymer, they are rendered water- and oil-repellant.

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-67511

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公告 昭和63年(1988)12月26日  
 C 09 K 3/18 1 0 2 6958-4H  
 // C 08 F 279/00 6681-4J  
 D 06 M 15/256 7438-4L 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 低温での造膜性に優れた撥水撥油剤

⑯ 特 願 昭56-65163

⑰ 公 開 昭57-180680

⑱ 出 願 昭56(1981)5月1日

⑲ 昭57(1982)11月6日

⑳ 発 明 者 林 孝 雄 神奈川県逗子市逗子7-13-29  
 ㉑ 発 明 者 川 上 昌 一 神奈川県横浜市神奈川区三枚町543  
 ㉒ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
 ㉓ 代 理 人 弁理士 内田 明 外1名  
 ㉔ 審 査 官 船岡 嘉彦  
 ㉕ 参 考 文 献 特開 昭54-132694(JP, A) 特公 昭37-10090(JP, B1)  
 特公 昭37-18627(JP, B1) 特公 昭38-10394(JP, B1)  
 特公 昭52-43955(JP, B1)

1

2

## ㉖ 特許請求の範囲

1 エーテル結合含有基を有する(メタ)アクリレート類50~90wt%とジェン系化合物10~50wt%とからなる共重合体からなる幹セグメントに炭素数4~20個のパーフルオロアルキル基を有するマクロマーからなる枝セグメントを共重合させるポリマーからなることを特徴とする低温での造膜性に優れた撥水撥油剤。

## 発明の詳細な説明

本発明は、低温での造膜性に優れた撥水撥油剤に関し、更に詳しく言えばブロック化されたパーフルオロアルキル基を有する枝セグメントとジェン系共重合体からなる幹セグメントが結合してなるポリマーからなり、加工温度が低温であつても、繊維上に均一なフィルムを形成し、高度の深色化効果を発揮する撥水撥油剤に関する。

パーフルオロアルキル基(以下R<sub>f</sub>基と略記する)を含有したアクリレート類、又はメタクリレート類の如きポリフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物の重合体、あるいはこれとアルキルアクリレート、無水マレイン酸、クロロブレン、ブタジエン、メチルビニルケトン、塩化ビニルの如き他の重合し得る化合物との共重合体よりなる撥水撥油剤は知られている。しかしながら、かかる従来の撥水撥油剤は、一般的にランダム共重

体からなるものが多く、ポリエステル繊維のような反応活性点を持たない繊維に対して高度の耐久性あるいは造膜性を持つものは少ない。すなわち、ランダム共重合体の場合には、たとえ繊維との接着性あるいは造膜性の優れた成分をモノマーとして用いても、ポリマー鎖中においてR<sub>f</sub>基と混在することになり、かかる親水親油基である接着性基と撥水撥油基であるR<sub>f</sub>基が相互にその機能を阻害し、接着性に優れ、かつ高度の撥水撥油性及び深色効果を有するポリマーを得るのは困難である。

前記の如き難点を解消するため、即ち、相反する機能を両立させるため、接着性基と撥水撥油性基をブロック化させた構造のポリマーを撥水撥油剤とすることが提案されている。例えば接着性基を持つポリマーを幹ポリマーとして、これにR<sub>f</sub>基を含有したモノマー類をグラフト共重合したポリマー、あるいはR<sub>f</sub>セグメントと接着セグメントからなるブロック共重合体などである。かかるブロック化された構造のポリマーで繊維を処理すると、高度の撥水撥油性と優れた耐久性を付与し得るものである。特公昭52-43955号公報、特開昭54-132694号公報、特公昭37-10090号公報、特公昭37-18627号公報、特公昭38-10394号公報などを参照。

3

本発明者は、ブロック化構造を有する撥水撥油剤について種々の研究、検討を重ねた結果、ブロック化された $R_f$ 基を有する枝セグメントが接着性を有する幹ポリマーにグラフト結合した構造のポリマーが前記目的に良く合致し、さらに加工温度が低温で済み、造膜性の優れた撥水撥油剤を得るためには、幹ポリマーの選択が重要であるとの知見を得た。それによると、かかる低温加工性、あるいは造膜性を付与できる幹ポリマーとしては、ジェン系モノマーを構成単位として含む共重合体が有効であることがわかった。

一方、前記幹ポリマーに $R_f$ 基を有する枝セグメントをグラフト結合させた構造のポリマーからなる本発明の撥水撥油剤は、均一な造膜性や弗素化合物の低屈折性などのために、織物に色の深みを与えることができることがわかった。

かくして、本発明は前記知見に基づいて完成されたものであり、エーテル結合含有基を有する(メタ)アクリレート類50~90wt%とジェン系化合物10~50wt%とからなる共重合体からなる幹セグメントに炭素数4~20個のパーフルオロアルキル基を有するマクロマーからなる枝セグメントを共重合させてなるポリマーからなることを特徴とする低温での造膜性に優れた撥水撥油剤を新規に提供するものである。

本発明における幹セグメントは、ジェン系モノマーを10~50wt%好ましくは15~40wt%構成単位として含む共重合体から成り立っている。好適なジェン系モノマー(以下A成分という)の例としては1,3-ブタジエン、クロルブレン、イソブレンなどが挙げられる。A成分と共重合体を形成するモノマー(以下B成分という)としては、アルキル(メタ)アクリレート類、例えばブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ステアシルアクリレート等、又はエーテル結合含有基を有する(メタ)アクリレート類、例えばグリシジルメタクリレート、メトキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、ポリプロピレングリコールメタクリレート(日本油脂製ブレンマーPP-1000)等が有効である。又、A/Bの重量比は5/1~1/3、好ましくは3/1~1/2、特に2/1~1/2であるものが採用される。

A,B成分以外に、繊維との接着性をより向上さ

4

せるために少量の架橋成分例えばN-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド等を0~10%好ましくは1~5%導入することも可能である。又、アクリレート類とジェン類の共重合反応性を調節するためにスチレン類を0~40%好ましくは5~25%用いることもできる。

本発明における枝セグメントは、ブロック化されたポリフルオロアルキル基を有している。ポリフルオロアルキル基(以下、PFA基と略記する。)は、通常炭素数4~20個のものが選定され、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。特に炭素数6~18個のパーフルオロアルキル基が好適である。かかるPFA基は、枝セグメントに複数個、好適には3個以上、特に5個以上含まれている。PFA基のブロック化手段は各種採用され得る。例えば、幹ポリマーにPFA基含有モノマーをグラフト重合せしめる方法がある。かかる枝セグメントとしては、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COOQR}_f$ の単独重合体、あるいはこれとアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、スチレンなどとの共重合体が例示可能である。 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基、Qは炭素数1~10個の二価のアルキレン基、 $\text{R}_f$ は炭素数6~18個のパーフルオロアルキル基であり、好適には $\text{R}^1$ が水素、Qが $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ である。

前記のごとき幹セグメントへ枝セグメントがグラフトされたポリマーの合成法としては、通常の溶液重合、乳化重合などによつて合成した幹セグメントに対して、(1)連鎖移動法、(2)ポリマーラジカル開始法、(3)Ce(IV)による開始法、(4)高分子反応法などが例示される。その他、ブロック化されたPFA基を有する枝セグメントをもつたモノマー、いわゆるマクロマーを合成し、該マクロマーを幹セグメントの主成分と共重合させることによつても、本発明の撥水撥油剤が製造され得る。かかるマクロマーを他のモノマーと共重合させる方法としては、通常の重合方法、例えば溶液重合、乳化重合等を用いることができる。溶液重合においては、該マクロマーを溶解する溶媒、例えばベンゾトリフルオリド、1,1,2-トリフロロトリクロロエタン、アセトン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル又はこれらの混合溶媒を用い、30~120℃で重合するのが通例である。乳化重合においても、同様にこれら溶媒共存下で行な

うのが望ましい。

本発明の撥水撥油剤は、幹セグメントがジェン系の共重合体から成っているため、低温加工性、平滑な造膜性に優れている。これは、これらジェン系成分は柔軟でいわゆるガラス転移点が低いため少量の熱量で造膜するためと考えられる。また、本発明の撥水撥油剤は、ブロック化した構造を有するために、パーフルオロアルキル基特有の性質である撥水撥油性、低屈折率による深色性が、これら幹セグメントにより阻害されないという利点をも有する。かゝる説明は、本発明の理解を助けるためのものであり、本発明を何ら限定しないことは勿論である。

本発明の撥水撥油剤は、天然又は合成の織物用繊維又はこれらからの織布、その他いわゆる混紡に対して適用可能である。特に疎水性のポリエステル繊維に対しても、優れた耐久性、造膜性あるいは深色加工性を発揮する。

次に、本発明の実施例について更に具体的に説明するが、かゝる説明によつて本発明は何ら限定されるものではない。尚、深色性は、色素計CD-100型（村上色彩技術研究所製）でL値を求めた。L値が小さい程濃色であり、深色性に優れることを意味する。撥水性はJISL-1018(1977)、撥油性はAATCC-TM118(1966)にて測定した。耐久性については、次の諸方法による耐久試験後のL値を求めることによつて行なつた。摩擦は学振式染色堅牢試験機により500回行なつた。

また、洗たくは、家庭用電気洗たく機を使用し、洗剤（ブルーダイヤ：商品名）55g、浴量20ℓ、40℃、10分間洗たくした後、10分間すすぎ、次いで乾燥するという工程を1回とし、5回行なつた。ドライクリーニングはAA-TCC TM-86(1970)によつて行なつた。

#### 実施例 1

攪拌機、冷却管、温度計、窒素ガス導入管を備えた内容積1ℓの四ツ口フラスコに、テトラヒドロフラン（THF）300g、FA( $R_f$ :  $C_6F_{13}$  ~  $C_{18}F_{37}$ の混合物、平均 $C_6F_{13}$ ) 284g (0.5モル)、チオグリコール3.9g (0.05モル)を入れ、約30分間窒素下で脱気した。脱気後、温度を80℃に上

げ、1,1'-アゾビスシクロヘキサン-1-カルボニトリル（和光純薬V-40）5.68gを入れ、低重合反応を行なわせた。18時間後、ガスクロマトグラフィーでFAが99%以上反応していることを確認した後、反応混合物を40℃に冷却した。これに、トリクロロトリフルオロエタン300gを加え、生成している沈澱物を溶解させた。更らに、ピリジン5.93g (0.075モル)を加えた後、滴下ロータよりアクリル酸クロライド6.79g (0.075モル)を滴下し、エステル化反応を行わせた。4時間後に反応混合物を3000gのメタノール中に再沈させ、得られた沈澱を減圧下で乾燥させると、淡黄色の固体を265.2g得た。

この生成物のベンゾトリフルオライド中の核磁気共鳴スペクトルを測定すると、ビニル性プロトン ( $CH_2=CH-$ ) が $\sigma$ 値3.4と4.4に観察され、二重結合を有するマクロマーであることが確認された。尚、FAは $CH_2=CHCOOCH_2CH_2R_f$ である。

#### 実施例 2

実施例1で合成したマクロマー10g、PP-1000(プロピレングリコールモノメタクリレート) 43.75g N-ブトキシメチルアクリルアミド(NBM) 2.50g、非イオン系界面活性剤ニューコール7235gをベンゾトリフルオライド33.33gに溶解し、水200gを加えて、乳化機により乳化した。この乳化液85.4gを200mlの耐圧反応器に入れ、スチレン7.30g、ブタジエン7.30g、開始剤アゾビスアミジノプロパン塩酸塩2gを加えた。脱気後、温度を60℃にし、かく拌しながら15時間反応させた。

反応後、乳化液を0.60wt%に稀釈し、黒色ポリエステル布を浸漬し、90%の絞り率で処理した。更らに、所定の熱処理条件（温度時間）で熱処理した。このようにして加工処理した布の深色性、撥油性、撥水性を表1に示す。比較として、 $R_f$ 基を有するランダム共重合体からなる市販品の性能も示す。

本発明品は、低温、短時間で性能を発揮することから、低温造膜性が良好であることは明白である。

第 1 表

| 熱処理条件 |         | 130℃、1分 |                   | 150℃、1分 |                   | 150℃、3分 |                   |
|-------|---------|---------|-------------------|---------|-------------------|---------|-------------------|
| 性能    |         | 深色性     | 撥油性／<br>撥水性       | 深色性     | 撥油性／<br>撥水性       | 深色性     | 撥油性／<br>撥水性       |
| 実施例 2 |         | 12.5    | 4/90 <sup>+</sup> | 12.5    | 4/90 <sup>+</sup> | 12.5    | 4/90 <sup>+</sup> |
| 比較例   | 市販撥水撥油剤 | 15.0    | 1/70              | 15.0    | 3/80              | 14.5    | 4/90 <sup>+</sup> |
|       | 未処理     | 15.0    | 0/0               | 15.0    | 0/0               | 15.0    | 0/0               |

注；上記表中「+」印を付した数値はその性能がさらに良好なものを示す。

### 実施例 3～9

実施例 2 の方法において、ブタジエン、PP-1000 の代わりに種々のモノマーを用いて共重合させ、種々のグラフトポリマーを合成し、性能を測定した。その結果を第 2 表に示す。なお、処理

ポリマー濃度は実施例 3 と 5 は 0.20 重量％であり、他は 0.60 重量％である。これは 0.36mg のフッ素分が 1g の布に付着していることを示す。又、熱処理条件は 130℃、1 分である。

第 2 表

| 実施例 | モノマー    |                    | 組成比(重量比)* | 深 色 性 |      |      |            |
|-----|---------|--------------------|-----------|-------|------|------|------------|
|     | ジエン類(A) | アクリレート類(B)         |           | 初期    | 摩擦後  | 洗たく後 | ドライクリーニング後 |
| 3   | ブタジエン   | グリシジルメタクリレート(GMA)  | 30/35/23  | 12.6  | 12.7 | 12.7 | 12.9       |
| 4   | 〃       | メトキシエチルアクリレート(MEA) | 10/45/33  | 12.4  | 12.6 | 12.4 | 12.7       |
| 5   | 〃       | PP-1000            | 30/35/23  | 12.4  | 12.5 | 12.5 | 12.8       |
| 6   | 〃       | 〃                  | 10/45/33  | 12.2  | 12.3 | 12.3 | 12.6       |
| 7   | イソブレン   | GMA                | 〃         | 12.8  | 13.0 | 12.9 | 13.1       |
| 8   | 〃       | MEA                | 〃         | 12.6  | 12.7 | 12.8 | 13.0       |
| 9   | 〃       | PP-1000            | 〃         | 12.4  | 12.6 | 12.6 | 12.7       |

\* スチレン10%、NBW2%含む